

Abstract of CN1081938

An activating modification process for aromatization is disclosed. If HZSM-5 type of catalyst which has been activated by means of steam and high temp is used for aromatization in cracking petroleum, it shows the advantages of long one-way life, good selectivity, simpler and purer product, easy separation of product and high total yield rate of arene (over 85%).



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92108529.X

[51]Int.Cl⁵

[43]公开日 1994年2月16日

B01J 29/06

[22]申请日 92.8.10

[71]申请人 华东化工学院

地址 200237上海市梅陇路130号

[72]发明人 咸蕴石 李筱孜 郭雅珠 汪仁

[74]专利代理机构 华东化工学院专利事务所
代理人 盛志范

B01J 37/02 B01J 37/08

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 一种芳构化催化剂的活化改性工艺

[57]摘要

本发明公开了一种芳构化催化剂的活化改性工艺，经水蒸汽高温活化改性的HZSM-5类催化剂，用于裂解汽油的芳构化，不仅具有单程寿命长，而且选择性好，产物比较简单，分离容易，芳烃的总收率可达85%以上。

权 利 要 求 书

1. 一种芳构化催化剂的活化改性工艺，主要包括浸渍、烘干、焙烧诸步骤，本发明的特征在于：

- (1) 在HZSM-5类催化剂进行浸渍、烘干、焙烧加工前，增加一水蒸汽高温活化改性工艺；
- (2) 所说的高温活化的温度范围为350—650℃；
- (3) 水蒸汽的用量为2—80g／10克催化剂。

2. 如权利要求1所述的活化改性工艺，其特征在于HZSM-5类催化剂水蒸汽高温活化的条件为：

- (1) 高温活化温度范围为400—600℃；
- (2) 水蒸汽的用量为20—60g／10克催化剂。

说 明 书

一种芳构化催化剂的活化改性工艺

本发明涉及一种芳构化催化剂的活化改性工艺，特别是一种裂介汽油芳构化的催化剂的活化改性工艺。

众所周知，低级烷烃以硅铝分子筛 HZSM-5 型作为催化剂进行芳构化是八十年代以来备受注目的新工艺。特别由于芳烃需要量与日俱增，因而该工艺更受重视。但是以裂介汽油为原料提取芳烃时，由于裂介汽油为一种含有 16 个以上组份的复杂混合物，因此不能用一般的蒸馏方法分离芳烃，必须经二段加氢、然后经萃取，再蒸馏等操作，才能获得芳烃产物。其分离过程十分复杂，操作费用很高，所以我国目前年产 30 万吨的裂介汽油绝大部分作为燃料使用。人们亦试图用现有的“HZSM-5”型催化剂对裂介汽油作芳构化处理，可以使裂介汽油一步芳构化成 6 个组份的产物，但因催化剂寿命太短，故其工业化价值不大。为此，许多研究工作者都在寻求一种选择好、寿命长适用裂介汽油芳构的催化剂。

发明人在研究烷烃芳构化过程中发现：采用的硅铝分子筛（ZSM-5）组成的催化剂，如“HZSM-5”（由 65% ZSM-5 原粉 + 35% Al₂O₃ 挤压组成）催化剂催化裂介汽油时，其催化剂表面结焦严重，单程寿命很短。当空速为 0.8 hr^{-1} 时，寿命仅为 5—8 小时，当空速为 1.6 hr^{-1} 时，寿命仅为 1~3 小时，需要不断地再生（每再生一次长达 20 多个小时）。因此如何提高催化剂的单程寿命是一个关键问题。

本发明的目的在于寻找一种单程寿命长的、选择性好的适用于裂介汽油芳构化的催化剂。所说的催化剂，在裂介汽油的芳烃化过程中，仅产生苯、甲苯、二甲苯以及少量的非芳烃组份和少量的重芳烃组份，因此可以用简单的蒸馏法分出苯、甲苯、二甲苯等芳烃类产品。

本发明的构思是这样的：

发明人通过深入研究硅铝分子筛“HZSM-5”催化剂催化机理的过程中发现：“HZSM-5”是一种择形性的硅铝酸盐沸石，具有铝硅氧四面体结构，在热力学上相当稳定，且具有很好的热稳定性；“HZSM-5”表面存在强酸中心和弱酸中心。其红外吸收带 3720 cm^{-1} 对应于弱酸中心、 3605 cm^{-1} 对应于强酸中心，弱酸中心主要进行环化、脱氢等反应，强酸中心主要进行裂介反应，强酸中心也是最易结焦、影响催化剂寿命的部位。基于上述的认识，发明人设想对现有的催化剂“HZSM-5”进行活化改性，采取有效的技术措施大幅度降低“HZSM-5”催化剂上强酸中心的比例，从而使经改性的“HZSM-5”催化剂具有高的芳构化活性（选择性），又可以大大降低结焦速率，提高催化剂的单程寿命，实现本发明的预期目的。本发明所说的有效技术措施为对以“HZSM-5”型为代表的硅铝分子筛类催化剂采用水蒸汽高温活化改性的方法调变催化剂上的强酸中心数，大大增加弱酸中心的比率，降低催化剂的结焦速率，提高催化剂的活性与选择性，增加催化剂的寿命。

本发明亦是这样实现的：

在一高温为 $350-650^{\circ}\text{C}$ 的反应器中，通入水蒸汽，水蒸用量为每10克催化剂 $2-80\text{ g}$ 水蒸汽，使“HZSM-5”

(按常规由 65% ZSM-5 原粉 + 35% Al₂O₃, 混合后挤条成型制得) 催化剂活化改性。然后再采用浸渍法负载 ZnO, 得到一种弱酸中心比率高、脱氢功能好的新的芳构化催化剂。用于裂介汽油的芳构化，其单程寿命可达 20—40 小时(空速为 > 0.8 hr⁻¹ 时)，比现有催化剂单程寿命可增加 4 倍。而且所得产物仅含有苯、甲苯、二甲苯以及少量的非芳烃组份和少量重芳烃组份，故产物很容易用普通的蒸馏方法予以分离。芳烃的总收率有明显提高，可达 85—92%。

发明人通过大量的实验发现：“HZSM-5”类催化剂的水蒸汽高温活化改性的优化条件为：反应温度为 400—600 °C；
水蒸气用量为 20—60g/10克
催化剂。

下面将结合实施例进一步阐明本发明的内容。

实施例 1

(1) 先取“HZSM-5”催化剂 10 克加入一反应器中，在 400 °C 下通入水蒸汽 6 g 进行改性处理，冷至室温(备用)；

(2) 然后将上述处理过的催化剂“HZSM-5”，浸入 9 克浓度为 30% (wt) 的硝酸锌的溶液中，浸渍 16 小时，取出后在 140 °C 下烘干，再在 550 °C 下焙烧 4 小时，得到本发明所说的活化改性的芳构化催化剂；

(3) 将本发明的催化剂 (Cat) 放入一直径为 Ø 16 mm 的玻璃固定床反应器中。用微量泵控制裂介汽油的进料量为 16g/hr，即空速为 1.6 hr⁻¹ 时，运转 16.5 小时后，液体产物中非芳烃

含量超过 2% (重量百分比。下同。工业上以非芳烃含量超过 2% 作为作为催化剂需要再生的指标)，结焦速率为 $0.00485 \text{ g/hr. g-Cat}$ ，即在空速 1.6 hr^{-1} 时，催化剂 (Cat) 的单程寿命为 16.5 小时。如控制裂介汽油的进料量为 8 g/hr ，即空速为 0.8 hr^{-1} 时，则本发明的催化剂的单程寿命可长达 29 小时。

(4) 裂介汽油通过上述催化剂在 500°C 下进行催化反应，所得产物经分析仅含苯、甲苯、二甲苯以及少量非芳烃组份和重芳烃组份，因此可用普通的蒸馏方法分离获得苯、甲苯、二甲苯等芳烃产品，分离后的芳烃的总收率可达 85.5 %。

对比例

取 10 克“HZSM-5”催化剂浸入 9 克浓度为 30% (Mt) 的硝酸锌的溶液中，浸渍 16 小时，取出后在 140°C 下烘干，再在 550°C 下焙烧 4 小时，然后按实施例 1 相同的条件进行裂介汽油芳构化反应，当空速为 1.6 hr^{-1} 时，催化反应不到 3 小时，产物中非芳烃含量就超过 2%，催化剂就需要再生，且芳烃总收率亦比较低，仅为 80%。

由实施例 1 与对比例可见：

本发明采用水蒸汽高温 (在 $350-650^\circ\text{C}$ 范围内) 活化改性“HZSM-5”类催化剂，是一个简便而行之有效技术措施，不仅催化剂单程寿命长，而且选择性好。使芳烃的总收率得到了显著提高。

实施例 2

除了催化剂活化改性条件：温度为 500°C ，水蒸汽耗量为

24.8g 外，其余操作方法均同实施例 1。

当空速为 1.6 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为 14.5 小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00789 \text{ g/hr. g-Cat}$ ；

当空速为 0.8 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为 29.5 小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00421 \text{ g/hr. g-Cat}$ 。

产物经分析测定，其组份同实施例 1。分离后芳烃的总收率可达 85.6%。

实施例 3

除了催化剂活化改性条件：温度为 600°C ，水蒸汽用量为 80g 外，其余操作条件同实施例 1。

当空速为 1.6 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为 13.5 小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00857 \text{ g/hr. g-Cat}$ ；

当空速为 0.8 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为 30.5 小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00379 \text{ g/hr. g-Cat}$ 。

产物经分析测定，其组份同实施例 1。分离后芳烃的总收率可达 85.1%。

实施例 4

除了催化剂活化改性条件：温度为 600°C ，水蒸汽用量为 12g 外，其余操作条件同实施例 1。

当空速为 1.6 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为 18 小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00671 \text{ g/hr. g-Cat}$ ；

当空速为 0.8 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为 32 小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00377 \text{ g/hr. g-Cat}$ 。

产物经分析测定，其组份同实施例1。分离后芳烃的总收率可达86.5%。

实施例 5

除了催化剂的改性条件为：温度为600℃，水蒸汽用量为30g外，其余操作条件均同实施例1。

当空速为 1.6 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为27小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00667 \text{ g/hr \cdot g-Cat}$ ；
当空速为 0.8 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为38.5小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00468 \text{ g/hr \cdot g-Cat}$ ；

产物经分析测定，其组份同实施例1。分离后芳烃总收率可达86.4%。

实施例 6

除了催化剂的改性条件为：温度为650℃，水蒸汽耗量为24.4g外，其操作条件均同实施例1。

当空速为 1.6 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为8.5小时，催化剂表面的结焦速率为 $0.00737 \text{ g/hr \cdot g-Cat}$ ；

当空速为 0.8 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命为18小时，催化剂的表面结焦速率为 $0.00348 \text{ g/hr \cdot g-Cat}$ ；

产物经分析测定，其组份同实施例1。分离后芳烃总收率可达87.1%。

实施例 7

采用实施例5所述的改性催化剂，对燕山石化公司生产的裂介汽油，在500℃下进行芳构化反应，当空速为 0.8 hr^{-1}

时，催化剂的单程寿命达34小时，在第27小时时进行取样分析：其中非芳烃为1.62%(<2%)，苯44.9%，甲苯38.7%，二甲苯14.9%。经分离后芳烃的总收率达88.6%。

实施例 8

采用实施例5所述的改性催化剂，对燕山石化公司生产的裂介汽油，在 530°C 下进行芳构化反应，当空速为 1.3 hr^{-1} ，催化剂的单程周期（寿命）限控在24小时时，所得产物经分离后，芳烃的总收率达89.1%。

实施例 9

采用实施例5所述的改性催化剂，对燕山石化公司生产的裂介汽油在 550°C 下进行芳构化反应，当空速为 1.3 hr^{-1} ，催化剂的单程周期（寿命）限控在20小时时，所得产物经分离后，芳烃的总收率达91.2%。

实施例 10

采用实施例5所述的改性催化剂，对兰州石油化工厂生产的裂介汽油，在 500°C 下进行芳构化反应，当空速为 0.8 hr^{-1} 时，催化剂的单程寿命达10小时，第6小时取样分析其中非芳烃1.51%，苯20.4%，甲苯28.9%，二甲苯27.7%，苯乙烯0.97%，C，芳烃21.4%，由于原料中含有大量苯乙烯（达22.8%），它易聚合结焦，因而使催化剂寿命大大降低。因此对于兰州石油化工厂生产的裂介汽油，宜先行除去苯乙烯，再采用本发明的改性催化剂进行芳构化反应。

总之，对于裂介汽油的芳构化反应来说，采用本发明的活化改性工艺所得的改性催化剂，不仅可以大大提高催化剂的单程寿命，而且可以大大提高催化剂的选择性，使裂介汽油所得产物—芳烃的总收率有较大提高。